

## METHOD FOR MANUFACTURING METAL PARTS

**Patent number:** EP1268105  
**Publication date:** 2003-01-02  
**Inventor:** KOCHANEK WOLFGANG (DE)  
**Applicant:** ENDRICH MANFRED (DE); KOCHANEK WOLFGANG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** B22F3/00; B22F3/10; C22B5/12; C22B23/00; C22B34/34; B22F3/00; B22F3/10; C22B5/00; C22B23/00; C22B34/00; (IPC1-7): B22F3/00; B22F3/10  
- **European:** B22F3/00B; B22F3/10C2B; C22B5/12; C22B23/00; C22B34/34  
**Application number:** EP20010929442 20010322  
**Priority number(s):** DE20001014403 20000324; WO2001EP03287 20010322

**Also published as:**

-  W O0172456 (A1)
-  US 6939509 (B2)
-  US 2004067152 (A1)
-  DE 10014403 (A1)
-  CA 2424733 (A1)

[Report a data error here](#)

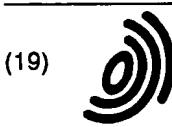
Abstract not available for EP1268105

Abstract of corresponding document: **US2004067152**

The invention relates to a method for producing metal bodies by mixing metal compound particles with a binding agent and compacting them to form shaped parts, whereby the binding agent is subsequently removed and the metal compound is reduced to metal by gassing the same with a reductive gas at high temperatures. The reduction is carried out at temperatures lower than the sintering temperature of the reduced metal compound so that the formed reduced shaped bodies, while maintaining their original dimensions to a large extent, have a density less than that of the metal compound used. The metallic matrix obtained in such a manner can be subjected to a post compaction by applying mechanical forces. High-strength steel parts having very low residual porosities and a high geometric tolerance are obtained by sintering the matrix at usual sintering temperatures after compaction.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 268 105 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**26.05.2004 Patentblatt 2004/22**

(21) Anmeldenummer: **01929442.0**

(22) Anmeldetag: **22.03.2001**

(51) Int Cl.7: **B22F 3/00, B22F 3/10**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/003287**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2001/072456 (04.10.2001 Gazette 2001/40)**

### (54) VERFAHREN ZUR FERTIGUNG VON METALLTEILEN

METHOD FOR MANUFACTURING METAL PARTS

PROCEDE DE PRODUCTION DE PIECES METALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **24.03.2000 DE 10014403**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.01.2003 Patentblatt 2003/01**

(73) Patentinhaber:  
• **Endrich, Manfred  
97842 Karbach (DE)**  
• **Kochanek, Wolfgang  
67434 Neustadt/Weinstr. (DE)**

(72) Erfinder: **KOCHANEK, Wolfgang  
67434 Neustadt/Weinstr. (DE)**

(74) Vertreter: **Patentanwälte Zellentin & Partner  
Rubensstrasse 30  
67061 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 324 507 EP-A- 0 468 467  
EP-A- 0 587 953 WO-A-00/76698  
DE-A- 2 704 290 GB-A- 645 030  
US-A- 4 415 528**

EP 1 268 105 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von Metallteilen.

[0002] Pulvermetallurgisch gefertigte Metallteile werden u.a. in der Automobil- Elektrogeräte- und Schloßindustrie in erheblichem Umfang verwendet. Im wesentlichen sind dabei zwei Fertigungsverfahren zu unterscheiden: die klassische Preßsintertechnik (PM) mit dem Sonderfall des Sinterschmiedens und das Metallpulverspritzgußverfahren (MIM).

[0003] Die nach dem klassischen PM-Verfahren zugehörigen Teile zeichnen sich verfahrensbedingt durch einfache Geometrien aus, die aus relativ groben Pulvern unidirektional gepreßt werden und dünne Stege, enge Bohrungen, sowie Schrägen und Hinterschnitte vermeiden. Typische Teilegewichten reichen von wenigen Gramm (z.B. Schließnässen in der Schloßindustrie) bis zu etwa einem Kilogramm im Automobilbereich (z. B. Olpumpenläufer, Kettenräder; ABS-Sensoren). Die Herstellkosten solcher Teile sind gering. Neben der erwähnten Formeinschränkung ist insbesondere die geringe mechanische Belastbarkeit klassischer PM-Teile nachteilig. So besitzen diese im allgemeinen Dichten unterhalb von 7 g/cm<sup>3</sup> und weisen damit ein erhebliches Porenvolumen auf. Dies führt zu einer starken Kerbempfindlichkeit, die den Einsatz klassischer PM-Teile in wechselbelasteten Anwendungen (z.B. schnelllaufende Zahnräder in Getrieben) nicht zulassen. Zwar gelingt es durch Techniken des Doppelpreßsintern die Dichten auf Werte im Bereich von 7 bis zu 7,2 g/cm<sup>3</sup> zu erhöhen, jedoch wird eine annähernd porenfreie Matrix mit Werkstoffdichten oberhalb von 7,4 g/cm<sup>3</sup> nur durch das aufwendige Sinterschmieden erreicht.

[0004] Zur Erhöhung der unbefriedigenden Werkstoffdichte klassischer PM-Teile wurde ferner versucht den groben PM-Pulvern zur Verbesserung der Sinteraktivität feinstteilige Metallpulver (z.B. Carbonyleisenpulver) zuzumischen. Neben den hohen Rohstoffkosten und Problemen der Entmischung, scheiterten diese Ansätze bisher daran, daß durch das Eindringen feinstteiliger Pulverteilchen in den Spalt zwischen Stempel und Matrize die Preßwerkzeuge einem hohen Verschleiß unterliegen.

[0005] Einen prinzipiellen Ausweg zeigt das Verfahren des Metallpulverspritzgusses (MIM-Verfahren) auf, das in den letzten 10 Jahren zunehmend industrielle Bedeutung zur Serienfertigung geometrisch komplexer Metallteile erlangt hat. Trotz Werkstoffdichten oberhalb von 7,4 g/cm<sup>3</sup> und damit einhergehenden guten mechanischen Festigkeiten, ist die Anwendung dieser Teile bisher beschränkt. Gründe für diese Beschränkung liegen zunächst in den hohen Rohstoffkosten für die benötigten feinstteiligen Metallpulver, die die wirtschaftliche Grenze im Hinblick auf konkurrierende Fertigungsverfahren auf Teilegewichte unterhalb von ca. 50 g begrenzt. Hinzu kommt, daß MIM-Teile während des Her-

stellprozesses erheblich schrumpfen, so daß sich eine maximal beherrschbare Teilegröße ergibt. Diese liegt unter Berücksichtigung üblicher Toleranzvorgaben bei einem Durchmesser von ca. 50 mm. Aus den genannten Gründen hat ein typisches MIM-Teil ein Gewicht von ca. 2 bis 20 g und liegt bezüglich der Herstellkosten deutlich über dem Preisniveau klassischer Preß-Sinterenteile.

[0006] Bei dem Verfahren des Metallpulverspritzgusses werden feinstteilige Metallpulver (Partikeldurchmesser typischerweise <22µ, 90%-Punkt), mit einem Binder zu einer homogenen Masse geknetet (Feedstock). Der Binderanteil liegt dabei in Abhängigkeit von Teilchendichte und Morphologie im allgemeinen bei 5 bis 15 Gew.%. Der Binder, der im eigentlichen Endprodukt (gesinterter Stahlteil) nicht mehr auftritt, übernimmt im Verfahrensablauf die Aufgabe die Metallpartikel zu umhüllen und die Masse ohne nennenswerte Entmischung homogen fließfähig zu machen. Die meisten der industriell eingesetzten Binder basieren wie nachfolgend ausgeführt auf dem Zusammenwirken der folgenden drei Komponenten: entfernbare Komponente (K1), Polymer (K2) und oberflächenaktives Hilfsmittel (K3).

[0007] Dieser Feedstock, der die Fließeigenschaften eines gefüllten Thermoplasten besitzt, wird auf konventionellen Spritzgußmaschinen zu Formkörpern (Grünlingen) verarbeitet, wobei dieser Teilschritt des Verfahrens den Formgebungsprinzipien des Kunststoffspritzgießens entspricht und damit die Fertigung geometrisch komplexer Formkörper erlaubt. Aus dem Grünling des Verfahrens wird in einem nachfolgenden Verfahrensschritt mit der Komponente K1 der überwiegende Anteil des Binders entfernt, wobei ein poröses Teil erhalten wird (Braunling), dessen äußere Geometrie praktisch mit der des Grünlings identisch ist und dessen Form durch ein Polymer (Komponente K2) zusammengehalten wird. Durch das Entfernen der Komponente K1 werden Poren geschaffen, die bei der nachfolgenden Pyrolyse des polymeren Skelettes die sich bildenden Pyrolysegase ohne Aufbau eines Binnendruckes (d.h. ohne Schädigung des Bauteils durch Blasen und Risse) nach außen austreten lassen. Es sind dabei sowohl Bindermischungen bekannt, bei denen K2 und K1 homogen ineinander löslich sind als auch solche bei denen diese nach Abkühlen zwei diskrete Phasen bilden /Lit5/. Das Entfernen der Komponente K1 kann thermisch, chemisch, mikrobiell oder lösungsmittelbasierend erfolgen. Beschrieben werden z.B. Verfahren bei denen die Komponente K2 Polymere aus folgenden Klassen umfaßt: Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Acrylate, Celluloseacetat, Polyacetale.

[0008] Um beim Verspritzen des Feedstocks Entmischungen zwischen Binder und Partikelphase weitgehend zu unterdrücken, wird dem Binder als Fließverbesserer oftmals eine weitere Komponente K3 zugesetzt die oberflächenaktive Eigenschaften besitzt und so eine möglichst homogene Benetzung der Oberfläche der Metallpartikel erlaubt.

[0009] Der erhaltene Braunling wird anschließend in Gegenwart von  $H_2$ ,  $H_2/N_2$ -Gemischen oder im Vakuum bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Legierung gesintert. Dabei zersetzen sich zunächst die Komponenten K2 und K3 und der Braunling schrumpft unter interner Verdichtung um den ursprünglichen Volumenanteil des Binders. Der Schrumpf in x,y,z-Richtung ist dabei in etwa isotrop und liegt je nach Binderanteil und Zusammensetzung bei ca. 13 - 20%. Für eine vorgegebene Geometrie des Sinterlings, ist der Grünling demgemäß in x, y, z mit einem Längenaufschlag von SF=1,13 bis 1,20 auszulegen.

[0010] Exemplarisch für die Vielzahl der industriell ausgeübten Verfahren seien hier drei Konzepte genannt, die die Möglichkeiten skizzieren.

[0011] EP-PS 125 912 beschreibt ein Verfahren bei dem K2 eine der oben genannten Thermoplaste mit einem Wachs K1 verarbeitet wird.

[0012] EP 0 465 940 B1 eine thermoplastische Masse bei der die Komponente K2 ein Polyolefin und K1 ein Polyoxymethylen darstellt, wobei K1 durch Säurekatalyse entfernt und K2 anschließend pyrolytisch ausgetrieben wird.

[0013] D-OS 38 08 123 beschreibt ein Verfahren bei dem der Binder aus K2= Polyethylen und K1 = Olsäuredecylester besteht, wobei als Additiv zur Haftvermittlung zwischen den Metallpartikeln und dem Binder ein Ethylen-Acrysäurecopolymer zugesetzt wird. K1 wird aus dem Braunling durch Lösungsmittel z.B. Alkohole und oder chlorierte Kohlenwasserstoffe herausgelöst wird.

[0014] Bei der Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Binderkomponenten (K1 bzw. K3) kommt es insbesondere bei größeren Wandstärken oftmals zu einem unkontrollierten Einbau von Kohlenstoff in die Matrix der Metallpartikel. Da in Eisenbasislegierungen C-Gehalte oberhalb von ca. 0,9 Gew.% die mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechtern, beschreibt O.Z. 0050 / 40736 ein spezielles "Verfahren zum Entwachsen und zur Verbesserung der Eigenschaften spritzgegossener Metallteile". Hier wird der Zusatz von 2- 30 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.% eines hochoberflächenreichen Carbonyleisenoxides mit einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 120 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 70 bis 110 m<sup>2</sup>/g beschrieben, das mit dem Metallpulver intensiv vermahlen dem Binder zugegeben wird. Nach Patentangaben verringert dies den Einbau von Kohlenstoff in die metallische Matrix, indem das Oxid den durch Binderpyrolyse gebildeten Kohlenstoffanteil verringert.

[0015] Obwohl das Verfahren des Metallpulverspritzgusses vielfältige technische Möglichkeiten eröffnet, begrenzen die vergleichsweise hohen Rohstoffkosten mit steigendem Teilegewicht zunehmend dessen Wirtschaftlichkeit gegenüber konkurrierenden Fertigungsverfahren. So sind z.B. Teile mit einem Gewicht ab ca. 20 g im allgemeinen über den Feinguß kostengünstiger zugänglich, da dessen Rohstoffkosten (Kosten der Metallschmelze) deutlich unter den hohen Kosten der beim

MIM-Verfahren benötigten feinstteiligen Pulver liegen. Dieser Nachteil wird noch gravierender, wenn man berücksichtigt, daß beim MIM-Verfahren der systemimmanente Schrumpf insbesondere bei größeren Teilen zu einer z.T. unbefriedigenden Statistik der Endmaße führt und damit ein erhöhter Ausschuß einkalkuliert werden muß.

[0016] US 4,445,936 bzw. US 4,404,166 beschreibt eine Möglichkeit die Genauigkeit von MIM-Teilen dadurch zu erhöhen, indem diese nach dem Sintern bei 2150°F (1177°C) unter plastischer Verformen der beim Sintern gebildeten metallischen Matrix durch Einlegen in eine Preßmatrize nachverdichtet werden. Bei dem beschriebenen Kalibriervorgang werden nach Patentangaben ohne Ausbildung von Rissen hohe Genauigkeiten erzielt, wobei sich die Dichte gegenüber den gesinterten Teilen minimal erhöht. Werden dabei Oxide als Bestandteil des Feedstocks verwendet, so werden beim Sintern unter Wasserstoff bei ca. 1200°C (2150°F) mit dem "Hammerverformbare" Teile erhalten deren Volumen gegenüber der ursprünglich geformten Ausgangsgeometrie erheblich geschrumpft ist. Beansprucht und beschrieben werden ausschließlich Formkörper die zunächst gesintert und dann kalibriert werden, d.h. das Endprodukt ist der kalibrierte Sinterkörper dessen Geometrie exakt der Geometrie der Kalibrierform entspricht.

[0017] Aufgrund der hohen Rohstoffkosten des MiM-Verfahrens hat es nicht an Versuchen gefehlt, kostengünstige Metallpulver, insbesondere wasserverdüste und mechanisch gemahlene Metallpulver als Rohstoffbasis einzusetzen /Lit6/. Da das MIM-Verfahren aufgrund der beteiligten Verfahrensschritte jedoch feinstteilige Pulver mit einer guten Rheologie (Verspritzbarkeit des Feedstocks) und einer hohen Sinteraktivität (hohe Enddichte) erfordert, die erwähnten kostengünstigen Pulver dagegen grobkörnig (> 40  $\mu$ ) und zudem von unregelmäßiger Struktur sind, führt der Zusatz grobkörniger Pulver immer zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften gegenüber vergleichbaren Teilen die unter Verwendung feinkörniger Pulver gefertigt wurden. Diese Zusammenhänge sind in der Literatur hinreichend untersucht worden. /Lit3/

[0018] Denkbar wäre die Synthese feinstteiliger Metallpulver durch Reduktion von Pulvern der korrespondierenden Metallverbindungen (insbesondere deren kostengünstigen Oxiden) in einem vorgesetzten Verfahrensschritt. Nachteilig ist hier allerdings, daß eine nahezu vollständige Umwandlung dieser Oxide aus thermodynamischen Gründen Temperaturen erfordert, bei denen die so erzeugten Metallpulver bereits eine erhebliche Sinteraktivität besitzen. Diese hohe Sinteraktivität - die ja andererseits einer der Gründe für den Einsatz solcher feinstteiliger Pulver im MIM-Verfahren sind - führt dazu, daß die Primärkörner an den Korngrenzen bereits bei der Reduktion zu unregelmäßig geformten Aggregaten zusammenfritten. Aufgrund dieser Morphologie sind die rheologischen Eigenschaften eines über

die vorgeschaltete Reduktion korrespondierender Metallverbindungen gefertigten Feedstocks unbefriedigend, so daß dieser nur unter Zugabe unvertretbar hoher Bindermengen überhaupt verspritzbar ist. Dieser hohe Binderanteil hat jedoch viele Nachteile und führt u.a. zu Entmischungen im Grüning, die im gesinterten Endteil zu Einfaltstellen, Fließnähten und Dichteinhomogenitäten führen. Zwar läßt sich über eine Absenkung der Temperatur beim Reduktionsvorgang das Zusammenfrieren der Primärpartikel minimieren, jedoch wird in diesem Fall anstelle eines definierten Metallpulvers eine wechselnde Mischung aus Metallpulver und Ausgangsverbindung erhalten, die bei der weiteren Verwendung im Rahmen des MIM-Verfahrens zu einem undefinierten Schrumpfverhalten der Teile beim Sintern führt.

[0019] Um dieses Problem zu umgehen wäre der Zusatz von Verbindungen denkbar, die in geringer Konzentration den Metallverbindungen vor deren Reduktion zugemischt werden, um bei den im Rahmen der Umwandlung erforderlichen Temperaturen (ca. 550-750°C) ein Zusammenfrieren der Primärkörner zu unterdrücken. Verwendet man hier Verbindungen die oberhalb der Reduktionstemperatur thermisch oder chemisch zerstört werden, beschränkt sich ihre Wirkung auf den Verfahrensschritt der Pulverfertigung, ohne den bei höherer Temperatur ablaufenden, nachgeschalteten Sinterprozeß des MIM-Verfahrens zu stören. Allerdings erfordert dieser vorgeschalteten Verfahrensschritt zur Fertigung der Pulver zusätzliche Investitionen, so daß auch hier die Rohstoffkosten zwar deutlich geringer, aber dennoch nicht zu vernachlässigen sind. Hinzu kommt, daß das Handling dieser Pulver in technischem Maßstab umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen erfordert, da die so gefertigten Pulver aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche bereits bei Raumtemperatur zur Selbstdentzündung an Luft neigen.

[0020] Aus der GB 645030 A wird bereits 1947 ein Verfahren mit den Schritten:

1. Pressen eines Formkörpers aus Metalloxiden mittels plastifizierender Zusätze
2. Trocknen
3. Reduzieren
4. Vorsintern
5. Verdichten
6. Sintern

als energetisch günstige Alternative zum klassischen Hochofenprozess mit nachfolgendem Walzwerk beschrieben.

[0021] Erwähnt sind die Schrumpf-Problematik bei der Reduktion der Oxide und die daraus resultierenden Probleme mit der Rissbildung. Hier werden die Umwandlungsrisse dadurch vermieden, dass eine komplexe Abfolge unterschiedlicher Temperaturen und Reduktionszeiten angewandt wird.

[0022] Damit grenzt sich das GB-Patent Nr. 645.030

von dem damaligen Stand der Technik (Fertigung von Stahlblöcken nach US 2,386,072 und US 2,386,073) lediglich dadurch ab, dass die in den US-Patenten beschriebenen Rissproblematik durch eine streng definierte, bauteiloptimierte Temperaturführung umgangen wird.

5 [0023] Konkret beschrieben wird im GB-Patent Nr. 645.030 für eine eisenoxidische Ausgangsmatrix das Aufheizen auf 200° C und das anschließende Vorreduzieren bei 450° bis 475° C. Danach wird eine vorgegebene Zeit auf 475° C gehalten und dann langsam auf 10 500° C aufgeheizt. Danach wird die Temperatur schnell auf 600° bis 650° C erhöht und danach langsam auf 700° C erhitzt.

15 Anschließend wird schnell auf Sintertemperatur bei 1000° C bis 1250° C erhitzt.

[0024] Es wird deutlich hervorgehoben (Seite 2, Zeile 42), dass eine dem Bauteil angepasste experimentelle Optimierung der verfahrenstechnischen Parameter unvermeidlich ist, um bei der reduktiven Umwandlung trotz des angewandten Temperaturprofiles Risse im Bauteil zu vermeiden.

20 [0025] Es wird beschrieben, dass der reduzierte Körper vor dem Verdichten gegenüber den ursprünglichen Ausgangsmaßnahmen grundsätzlich bereits um 10 bis 25 20 % geschrumpft ist (Seite 5, Zeile 9). Diese Ergebnisse zum Schrumpfverhalten beim Reduzieren im genannten Temperaturbereich stehen in Übereinstimmung mit den in Beispiel 1 der vorliegenden Anmeldung durchgeföhrten Versuchen (Negativbeispiel).

[0026] Die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, eine Möglichkeit zu schaffen die technisch /wirtschaftlich bedingte Bauteilobergrenze für MIM-Teile deutlich zu erweitern indem anstelle der bisher benötigten teuren, feinstteiligen Metallpulver kostengünstigere Ausgangsprodukte eingesetzt werden und zugleich der Schrumpf beim Sintern deutlich verringert wird.

[0027] Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit einem Verfahren gemäß dem Anspruch 1.

[0028] Die reduzierten Formkörper besitzen eine hohe, exakt kontrollierbare Porosität und eine entsprechend geringe Dichte. Sie sind mit einfachen Prinzipien innerhalb enger geometrischer Toleranzen kostengünstig zu fertigen.

[0029] Grundsätzlich können beliebige reduzierbare Metallkationen in freier oder komplex gebundener Form mit beliebigen anorganischen oder organischen, unter den Reduktionsbedingungen flüchtige oder nicht störende Endprodukte bildende Anionen wie z.B. Oxide; Hydroxide, Sulfide, Nitrate, Carbonate, Formate, Oxalate, Acetate oder Metallate (z.B. Parawolframat) sowie Mischungen solcher Verbindungen eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen werden bevorzugt Oxide oder Mischungen verschiedener Oxide sowie Ammonium-metallate eingesetzt, zumal deren auf das Ausgangsvolumen der eingesetzten Metallverbindung bezogener Metallanteil ver-

gleichsweise hoch ist.

[0030] Man verwendet eine Bindermischung aus einer entfernbarer und einer stabilen Komponente.

[0031] Abgesehen davon, daß die Binderbestandteile bei Verarbeitungstemperatur keine unkontrollierte chemische Reaktion mit den Metallverbindungspartikeln eingehen sollten unterliegt die Zusammensetzung des Binders keiner technischen Beschränkung. Es kann daher auf kommerziell verfügbare Bindersystem zurückgegriffen werden, wobei insbesondere das aus der MIM-Technik hinreichend bekannte Prinzip angewandt werden kann den Binder aus einer leicht entfernbar (z.B. extrahierbaren) Komponente in Kombination mit einem verdeckbaren Polymer aufzubauen. Da die Metallpartikel in oxidiert Form in den Binder eingearbeitet werden, können ohne Korrosionsprobleme wässrig extrahierbare Bindersysteme eingesetzt werden.

[0032] Die Entfernung der verdeckbaren Binderanteile erfolgt für die Maßhaltigkeit der durch Reduktion gebildeten Formkörper im Gegensatz zum üblichen MIM-Verfahren unter oxidierenden Bedingungen, z. B. in Luft oder wasserdampfhaltiger Atmosphäre, bei Temperaturen etwa zwischen 400 und 950°C. Durch diese Maßnahme wird eine unter Volumenschrumpf verlaufende Teilsinterung der hochporösen Matrix ebenso wie deren unter Expansion verlaufende Aufkohlung verhindern, so daß die durch Reduktion gebildete poröse Matrix maßhaltige Teile liefert.

[0033] Zur Einstellung enger geometrischer Toleranzen der porösen Formkörper hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reduktion in der Nähe des Äquivalentpunktes abzubrechen, um eine unkontrollierte unter Volumenschrumpf verlaufende anschließende Sinterung der gebildeten hochporösen Matrix zu verhindern. Ferner hat es sich zur Erzielung maßhaltiger Teile als vorteilhaft erwiesen, die Metallmatrix zu Beginn der Reduktion an der Oberfläche durch Einbau von Fremdatomen zu verspannen, um eine unkontrollierte Sinterung der reduzierten Metallmatrix bei fortschreitender Reduktion zu verhindern. Diese Sinterhemmung kann in einfacher Weise durch Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Gases ermöglicht werden, wobei die Temperatur zur Vermeidung einer Rußbildung auf der durch Reduktion frisch gebildeten Metallocberfläche oberhalb des Bouduardzerfalls aber unterhalb der Sintertemperatur liegen sollte. Zur Verminderung einer unkontrollierten Aufkohlung der Metallocberfläche hat es sich dabei als vorteilhaft erwiesen, dem kohlenstoffhaltigen Reduktionsgas Ammoniak zuzusetzen.

[0034] Die 2-stufige Reduktion kann in einfacher Weise dadurch ermöglicht werden, daß im ersten Teilschritt (Reduktion unter kohlenstoffhaltiger Atmosphäre) in den Reaktor eine niedermolekulare organische Verbindung z.B. ein niederer Alkohol unter Zusatz wässriger Ammoniaklösung eingespeist wird und erst nach Erzielung eines bestimmten (bauteilabhängigen) Teitumsatzes mit Wasserstoff reduziert wird.

[0035] Bei der Untersuchung der Eigenschaften der

durch Reduktion hergestellten hochporösen Metallmatrix wurde überraschend gefunden, daß diese im ungesinterten Zustand bei Einwirkung mechanischer Kräfte ein dukiles Fließverhalten quer zur Preßrichtung zeigt. Dieses ungewöhnliche Verhalten ermöglicht es, selbst ohne geteilte Preßstempel durch Anwendung von Druck eine Verdichtung unter gleichzeitiger Formgebung zu erzwingen, wobei innerhalb der so verdichteten Matrix auch bei komplizierter Bauteilgeometrie eine an nähernd homogene DichteVerteilung im Bauteil auftritt. Da die so erzeugten Werkstoffe nach anschließendem Sintern hervorragende mechanische Kennwerte aufweisen, erweitert das Verfahren ohne aufwendige Zusatzschritte die Formgebungsmöglichkeiten der Pulvermetallurgie beträchtlich.

[0036] Die durch Reduktion gebildeten porösen Formkörper können

- aufgrund ihrer geringen Dichte entweder direkt als offenporige Metallschäume (Katalysatoren, Schockabsorber) verwendet werden,
- aufgrund der durchgängigen Porenstruktur durch Infiltration oder CVD-Verfahren unter Beibehalt ihrer x-, y-, z-Geometrie in Stahlteile mit reduzierter Porosität und völlig neuartigen Werkstoffeigenschaften umgewandelt werden,
- aufgrund ihres duktilen Fließverhaltens unter Beibehalt ihrer x-y-Geometrie in einem nachfolgenden Schritt vor dem Sintern in Z-Richtung gepreßt und anschließend auf Enddichte gesintert werden,
- aufgrund ihrer hohen Sinteraktivität unter Schrumpfen in x-, y-, z-Richtung in Analogie zum konventionellen MIM-Verfahren gesintert werden.

[0037] Die vorliegende Erfindung umgeht somit die genannten Nachteile des Standes der Technik und beschreibt ein Verfahren, das die Rohstoffkosten des MIM-Verfahrens auf einen zu vernachlässigenden Anteil verringert und dabei nur geringe zusätzliche Investitionen erfordert. Dies wird erreicht, indem als Basiskomponente des Feedstocks anstelle teurer feinstteiliger Metallpulver die unreduzierten Metallverbindungen (z. B. als preiswerte Oxide) verwendet werden und diese erst im Anschluß an die Formgebung des Grünlings zum Metall reduziert werden.

[0038] Dieses Verfahren ist nicht auf spezielle Binder beschränkt, und wird nachfolgend exemplarisch an einer kommerziell verfügbaren Binderzusammensetzung (Modellbinder) beschrieben. Vorteilhaft ist dabei die Möglichkeit wasserlösliche Binder einzusetzen, da die oxidische Partikelmatrix hier keinerlei Korrosionsprobleme verursacht.

Beispiel: 1:

**[0039]** Eine kommerziell verfügbare Mischung (Firma TEKON: Markttheidenfeld) aus den im MIM-Verfahren üblichen Binderbestandteilen : Polymer (K2=Polyamid), entfernbare Komponente (K1= langkettiger Ester) und Hilfsmittel (K3=Fettsäure) wird mit handelsüblichem Eisenoxid (gemahlenes und flotiertes Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Erz mit einer Reinheit von 99,5 % und einem mittleren Partikeldurchmesser von 6-8 µm) in einem diskontinuierlichen Doppel-Z-Kneter bei 175°C durch Kneten zu Feedstock verarbeitet. Dem Binder werden darüber hinaus 5,92 Gew. % Carbonyl-Nickelpulver (INCO 123) (bezogen auf die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Ni) zugegeben. Der zur Verarbeitung benötigte Binderanteil beträgt 9,3 Gew% bezogen auf die Gesamtmasse.

**[0040]** Aus diesem Feedstock werden auf einer konventionellen Spritzgußmaschine Grünlinge mit einem Teilegewicht von 10,49g gespritzt. Nach Entfernen der Komponente K1 durch 12 stündiges Extrahieren der Komponente K1 in Aceton wird der Braunling in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen mehrere Stunden lang bei Temperaturen zwischen 550 und 1250°C gehalten und so zu einer porösen Matrix umgewandelt.

**[0041]** Aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen dem ursprünglichen Metallocid (5,1 g/cm<sup>3</sup>) und dem durch Reduktion gebildeten Eisen (7,86 g/cm<sup>3</sup>) wird bei der Umwandlung der Oxidmatrix im Teileinneren zusätzlich freies Volumen gebildet. Würde die Umwandlung unter Beibehalt der äußeren Abmessungen erfolgen, so wäre theoretisch ein Porenanteil von ca. 65 Vol. % zu erwarten, der sich aus den 33 Vol.% Poren des entfernten Binders ergibt, zuzüglich den ca. 32 Vol. % Porenvolumen, die aus der Reduktion des Oxides stammen. Da jedoch bei Temperaturen oberhalb von ca. 650°C die Umwandlung der Oxidmatrix bereits durch eine Teilsinterung der hochreaktiven Metallpartikel überlagert ist, wird dieser maximale Porenanteil nicht erreicht.

**[0042]** Das Ausmaß dieses Schrumpfvorganges hängt im wesentlichen von der Reduktionstemperatur, der Dauer der Reduktion, der Gaszusammensetzung und der spezifischen Gaseinspeisung (1 H<sub>2</sub>/h / Kg Braunling) ab. Typische Werte für den Gesamtschumpf ausgedrückt als SF-Wert liegen dabei zwischen SF=1,03 (Umwandlungstemperatur Tmax unterhalb von 600°C) und SF=1,20 (Tmax=800°C). Als SF-Wert wird nachfolgend der Quotient zwischen aktuell betrachteter Länge und der zugehörigen Ausgangslänge im Grüning bezeichnet.

**[0043]** Wird die Umwandlungstemperatur unter 600°C gehalten sind die Vorsinterlinge mechanisch sehr anfällig, da aufgrund der bei diesen Temperaturen noch geringen Oberflächen-Diffusion kaum Sintervorgänge ablaufen. Das sich bildende dreidimensionale Netzwerk aus Metallpartikeln wird demgemäß nur durch sehr schwache Kräfte zusammengehalten.

**[0044]** Das Temperaturprofil bei der Reduktion der Metallverbindungen ist an die Teilegeometrie anzupassen, wobei hohe Wandstärken eher ein langsames Ansteigen der Temperatur erfordern um eine möglichst gleichmäßige Umwandlung innerhalb der Matrix zu erreichen. Wird die Temperatur zu schnell erhöht, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in den äußeren Bereichen sehr hoch, während die vergleichsweise langsame Diffusion des Wasserstoffes in das Teileinnere und die

5 Abdiffusion des gebildeten Wasserdampfes in umgekehrter Richtung dazu führt, daß den nahezu vollständig reduzierten Teilbereichen in Wandnähe noch weitgehend originäre Ausgangsmatrix im Teileinneren gegenübersteht. Gerade bei höheren Temperaturen (>900°C), 10 bei denen aufgrund einsetzender Sintervorgänge das dreidimensionalen Partikelnetzwerk anfängt zu schrumpfen, führt die unterschiedliche Dichte zwischen Ausgangs- und Endprodukt zu Spannungen im Teil, die sich im Vorsinterling entweder als Risse oder als Verwerfungen zeigen. Für Teile mit den im MIM-Verfahren üblichen Geometrien und Wandstärken hat sich ein Temperaturprofil bewährt, bei dem die Temperatur von Anfangs 550° innerhalb von 3 bis 8 Stunden auf 800°C erhöht wird.

15 **[0045]** Da es sich bei der Reduktion des Metallocides um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es sinnvoll bei der Umwandlung mit einem Überschuß an Wasserstoff zu fahren und das bei der Reaktion gebildete Wasser im Kreislauf auszuschleusen. Zur Erzielung eines 20 vollständigen Umsatzes des eingesetzten Oxides ist eine möglichst hohe Endtemperatur zu wählen.

**[0046]** Der in vorbeschriebener Weise erhaltene Vorsinterling kann nun in Analogie zum klassischen MIM-Verfahren entweder in einem separaten Verfahrensschritt oder direkt durch weitere Temperaturerhöhung zum Endprodukt gesintert werden. Insbesondere bei dickwandigen Teilen ist dabei dem Endsintem unter Wasserstoff der Vorzug zu geben, da hier bei der hohen Temperatur ein vollständiger Umsatz des Oxides erzielt wird.

25 **[0047]** Im vorliegenden Fall wurde der bei 850°C reduzierte Braunling bei einer Temperatur von 1280°C über 30 min im Vakuum gesintert. Die erzielte Enddichte entsprach mit 7,55 g/cm<sup>3</sup> der beim MIM-Verfahren üblichen.

30 **[0048]** Im Unterschied zum konventionellen MIM-Verfahren, bei dem bereits der vergleichsweise geringe Schrumpf von ca. SF=1,13 bis 1,20 insbesondere bei größeren Teilen ein bekanntes Problem darstellt, tritt bei 35 dem erfindungsgemäßen Verfahren noch zusätzlich der Umwandlungsschrumpf. Insgesamt errechnet sich daher für die Teile aus Beispiel 1 theoretisch ein sehr hoher Gesamtschrumpf von ca. SF=1,5. Dieser hohe Gesamtschrumpf ist insbesondere bei Teilen mit unterschiedlichen Wandstärken unbeherrschbar insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß der Angriff des Wasserstoffes von außen erfolgt und damit innere Spannung im Teil vorprogrammiert sind.

**[0049]** Die mit dem hohen Schrumpf verbundene Problematik des Verzuges und der hohen Streuung der Zielmaße läßt sich stark minimieren, wenn wie in Beispiel 2 ausgeführt die Reihenfolge der Verfahrensschritte vertauscht wird.

Beispiel 2:

**[0050]** Aus dem chemisch exakt definierten Brauning des Beispiels 1 wird nun zunächst ohne Zugabe reduzierender Gase ein Sinterkörper (nachfolgend Invertsinterling genannt) hergestellt. Dazu wird der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Brauning unter Stickstoff oder Vakuum auf 800 bis 1360° C erhitzt (30 min Haltezeit bei Maximaltemperatur). Dabei wird im Anschluß an die thermische Zersetzung der Binderbestandteile im Temperaturbereich von ca. 350-500°C, oberhalb von ca. 750°C eine Gasentwicklung durch Reaktion des vercrackten Restpolymers aus dem Brauning mit dem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beobachtet wird. Diese Reaktion führt zu einem Gewichtsverlust der darauf zurückzuführen ist, daß das vercrackte Restpolymer einen Teil des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu FeO/Fe reduziert. Der auf diese Reaktion zurückzuführende Umsatz hängt von der Invertsintertemperatur und der eingestellten Gasatmosphäre ab und beträgt im z.B. im Vakuum je nach Maximaltemperatur ca. 4% (850°C) und 28% (1360°C). Verwendet man ein Inertgas (z.B. N<sub>2</sub>) so liegen die Umsätze etwas darunter.

**[0051]** Der Invertsinterling besteht demgemäß im wesentlichen aus dem gesinterten Ausgangsprodukt (hier Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit Ni), das je nach Maximaltemperatur der Invertsinterung eine Restporosität von ca. 8 Vol.% (1360°C) bis ca. 32 Vol.% (850°C) besitzt. Der Invertsinterling ist insbesondere bei höheren Sintertemperaturen (ab ca. 900°C) mechanisch ausgezeichnet stabil und weist trotz relativ hoher Wandstärken keinerlei Verformungen oder Risse auf.

**[0052]** Sein SF-Wert liegt je nach Sintertemperatur zwischen 1,01 (800°C) und 1,15 (1360°C) (s. Abb.3). Die statistische Verteilung der Maße für verschiedene Teile derselben Serie ist mit maximal +/- 0,4% vom Mittelwert auffallend eng. Die Mikrodichte der offenporigen Struktur steigt aufgrund der parallel verlaufenden Teilreduktion des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit steigender Invertsintertemperatur von 5,2 g/cm<sup>3</sup> (Invertsintertemperatur 700°C) auf 5,5 g/cm<sup>3</sup> (Invertsintertemperatur 1360°C) an, die Makrodichte nimmt in gleicher Richtung von 3,6 auf 5,1 g/cm<sup>3</sup> zu.

**[0053]** Der Invert-Sinterling wird in einem anschließenden Schritt in Analogie zu Beispiel 1 zu Eisen reduziert. Als günstig hat sich hier die Umwandlung bei ca. 900°C im H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gemisch erwiesen. Die erforderliche Reaktionszeit richtet sich dabei nach der Wandstärke der Teile und liegt üblicherweise bei ca. 3 bis 7 Stunden.

**[0054]** Im Unterschied zu dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen ist der bei der Reduktion des Invertsinterlings nach außen auftretende Schrumpf bei Temperaturen unterhalb von 1000°C vergleichsweise gering.

So beträgt der SF-Wert zwischen Invertsinterling und Brauning je nach durchlaufener Maximaltemperatur nur ca. 1,005 bis ca. 1,030. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich bei der vorangegangenen Sinterung des nicht umgewandelten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Braunlings (Invertsinterung) eine mechanisch stabile Skelettstruktur mit einer inneren Restporosität von ausbildet die je nach angewandter Temperatur bei ca. 8 - 32 Vol.% liegt. Der sich aus der Umwandlung des Oxides ergebende Schrumpf äußert

sich daher im Unterschied zu Beispiel 1 nicht nach außen, sondern führt unter Beibehaltung der äußere Form dazu, daß die innere Porosität um ca. 32 Vol % ansteigt und damit (je nach vorangegangener Invertsintertemperatur) nach erfolgter Reduktion bei 43 bis 65 Vol. % liegt.

**[0055]** Im Unterschied zu den direkt reduzierten Braunlingen aus Beispiel 1 sind die umgewandelten Invertsinterlinge aufgrund der erwähnten Skelettstruktur auch bei vergleichsweise geringer Umwandlungstemperatur weitgehend riß- und verzugsfrei.

**[0056]** Die Makrodichte der reduzierten Invertsinterlinge lag je nach Umwandlungsbedingungen bei ca. 2,6 bis 4,2 g/cm<sup>3</sup>. Die Mikrodichte ergab unabhängig von der Invertsintertemperatur mit ca. 7,5 bis 7,7 g/cm<sup>3</sup> anähnend den theoretisch maximal möglichen Wert.

Die Zugfestigkeit der reduzierten (umgewandelten) Invertsinterlinge entspricht in etwa der von Kunststoffen, jedoch ist das Bruchverhalten ohne elastischen Anteile. Die Zugfestigkeit nimmt mit steigender Invertsintertemperatur zu und erreicht bei 1345°C (Invertsintertemperatur) nach Reduktion im H<sub>2</sub>-Strom (900°C ; 3 Stunden) einen typischen Wert von ca. 70 N/mm<sup>2</sup>. In den Fällen, in denen Kunststoff zwar die notwendigen mechanischen Steifigkeit aufweist, jedoch aus Gründen der geringen Wärmebeständigkeit und geringen Wärmeleitfähigkeit konstruktive Probleme bereitet können diese Teile trotz hoher Porosität bereits als eigenständige Teilefamilie konstruktive Aufgaben übernehmen. Die Zugfestigkeit läßt sich geringfügig steigern, wenn der poröse Formkörper mit polymerisierbaren Monomeren z.B. einer Mischung aus Isocyanaten und Polyolen unter Bildung von Polyurethanen infiltriert wird

**[0057]** Wird der umgewandelte Invertsinterling in einem nachfolgenden Schritt bei höherer Temperatur (z.B. im Vakuum bei 1320°C über 1 h) nachgesintert, so steigt die Festigkeit der Teile auf ca. 300 N/mm<sup>2</sup> bei einer Makrodichte von ca. 5,3 g/cm. Die Restporosität dieser Teile liegt bei ca. 25 %.

Beispiel 3:

**[0058]** Im Unterschied zu Beispiel 2 wird in diesem Konzept die zeitliche und räumliche Trennung von Invertsinterung und Reduktion aufgehoben, wodurch aufgrund der fehlenden Zwischenabkühlung auch vergleichsweise geringe Invertsinter- und Umwandlungstemperaturen ohne Risse beherrschbar bleiben.

**[0059]** Dazu wird in Analogie zu Beispiel 2 eine aus

150 Teilen bestehende Charge der Braunlinge aus Beispiel 1 im N2-Strom in den heißen Bandofen eingefahren. Aus den technischen Abmessungen des Ofens, der eingestellten Temperatur der 5 Heizzonen (300/600/900/900/900°C) und der Bandgeschwindigkeit errechnet sich dabei eine Aufheizrate von ca. 20°C/min. Nach Erreichen der 4. Heizzone (900°C) wurde der Bandvortrieb ausgestellt, 30 min unter N2 gehalten und anschließend bei dieser Temperatur durch Zugabe von 1,5 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h die Oxidbestandteile des Braunlings innerhalb von 2 Stunden zu Eisen reduziert. Als vorteilhaft hat sich dabei ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff mit Kreislauffahrweise unter gleichzeitiger Ausschleusung des gebildeten Wassers erwiesen.

[0059] Die erhaltenen Teile, nachfolgend DI-Sinterlinge genannt (Direct-Inversion) zeigen bei einer Temperatur von 900°C annähernd die gleichen geometrischen Maße wie die eingesetzten Braunlinge, wobei die SF-Werte durch entsprechende Gas- und Prozeßführung in gewissen Grenzen rißfrei gesteuert werden können. Die optimale Prozeßführung ist dabei von der Geometrie der Teile (insbesondere deren spezifischer Oberfläche), der spezifischen Beladung des Ofens und der im Ofen eingestellten Wasserdampfkonzentration abhängig, die sich wiederum aus verschiedenen anderen Prozeßparametern wie z.B. Gasdurchsatz und Ofenvolumen ergibt. Bei entsprechend hoher Beladungsdichte werden überraschenderweise sogar DI-Sinterlinge erhalten, die größer sind als die eingesetzten Braunlinge (gefunden wurden Werte bis zu SF=0,89).

[0060] Das aus den Volumina der ehemaligen Binderbestandteile und dem Umwandlungsschrompf (Reduktion von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu Fe) entstehende Porenvolumen liegt im Bereich von 60 bis 70 Vol.%, d.h. die Entfernung des Binders und die Umwandlung verlaufen bei entsprechender Prozeßführung unter weitgehendem Beibehalt der äußeren Geometrie bei gleichzeitigem Aufbau einer hohen, homogen verteilten inneren Porosität.

[0061] Die so hergestellten DI-Sinterlinge zeigen zwar erwartungsgemäß eine geringe Zugkraft von ca. 10 bis 20 N/mm<sup>2</sup> sind jedoch im Hinblick auf die geringe Makrodichte von ca. 2,6 g/cm<sup>3</sup> aussichtsreiche Kandidaten in solchen Anwendungen in denen Metallschäume (z.B. Heißgas-Filter; crash absorber) diskutiert werden. Diese Metallschäume sind bisher nicht aus Stahl sondern verfahrensbedingt lediglich aus solchen Legierungen zugänglich, die vergleichsweise geringe Schmelzpunkte haben. (z.B. Zersetzung von TiH<sub>x</sub> in Al und Zn-Schmelzen)

#### Beispiel 4:

[0062] Die nach Beispiel 3 gefertigten DI-Sinterlinge wurden bei hohen Temperaturen (z.B. 1320 °C über 1 Stunde im Vakuum) gesintert. Dabei schrumpften die Teile erwartungsgemäß und die Makrodichte erhöht sich auf ca. 7 g/cm<sup>3</sup>. Gleichzeitig steigt die erreichbare Zugfestigkeit auf ca. 400 N/mm<sup>2</sup>.

Erstaunlicherweise gelingt es die Toleranzen der endgesinterten Teile trotz Schrumpffaktoren oberhalb von 1,3 innerhalb vergleichsweise enger Grenzen einzustellen. So ist die Statistik der Maße mit +/- 0,7 % trotz wesentlich höherem Schrumpf nicht schlechter als die des üblichen MIM-Verfahrens.

#### Beispiel 5:

10 [0063] Eine aus Feedstock des Beispiels I gefertigte Tablette mit dem Durchmesser 27 mm und der Höhe 25 mm wurde entbindert und der so erhaltene Braunling unter N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> wie in Beispiel 3 beschrieben in einen hochporösen DI-Sinterling umgewandelt. (Reaktionszeit 5 Stunden ; T=900°C). Der so erhaltene DI-Sinterling (Dichte 2,74 g/cm<sup>3</sup>) war gegenüber dem Grünling praktisch nicht geschrumpft und hatte einen Durchmesser von 26,85 mm und eine Höhe von 25,0. Er wurde in eine Preßmatrize (Durchmesser 27 mm eingelegt und mit 15 Ober- und Unterstempel bei einem vorgegebenen Pressdruck verpreßt. Der erhaltenen Formkörper, nachfolgend PDI genannt (Pressed after Direct Inversion) wies mit steigendem Preßdruck eine zunehmende Dichte auf.

20 [0064] Dieser PDI wurde anschließend im Vakuum gesintert (10 °C/min ; 1320 °C über 1 Stunde; Vakuum). [0065] Die Auswertung der so erhaltenen Sinterlinge zeigt, eine mit der Dichte des PDI und damit mit dem Preßdruck ansteigende Sinterdichte. Unter Berücksichtigung der in der Pulvermetallurgie üblicherweise angewandten Drücke von max. 6 t/cm<sup>2</sup>, ergibt sich eine Preßdichte des PDI von ca. 6,4 g/cm<sup>3</sup> die beim Sintern zu einer Enddichte von 7,5 g/cm<sup>3</sup> führt. Bei Anwendung hoher Drücke (15 t/cm<sup>2</sup>) wurde eine Dichte im PDI von 35 7,14 erhalten, die zu einer Sinterdichte von 7,62 führte. Die Tatsache, daß die experimentell beobachtete Dichte auch bei Anwendung hoher Preßdrücke mit 7,62 g/cm<sup>3</sup> unterhalb der theoretischen Dichte der gebildeten FeNi8 Legierung (ca. 7,9 g/cm<sup>3</sup>) liegt, ist durch geringe 40 Verunreinigungen des bergmännisch geförderten Ausgangsmaterials (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gehalt>99,5%) begründet ist. Diese im Erz enthaltene Gangart ist im Schliff des Sinterlings als Verunreinigungen sichtbar und weist sich in der Mikrosonde als Phosphate und Silicate aus. Da der 45 Durchmesser dieser homogen verteilten Einschlüsse sehr gering ist, (üblicherweise ca. 1 my, in Ausnahmefällen bis ca. 10 my) beeinflußt er die Werkstoffeigenschaften nicht. So wurden an Werkstoffproben Zugfestigkeiten von ca. 650 bis 720 N/mm<sup>2</sup> bei HB-Werten 50 von >200 bestimmt. Dies ist bemerkenswert, da der Werkstoff entsprechend seiner Vorgeschichte praktisch keinen Kohlenstoff enthält. Die metallgraphische Untersuchung der Teile belegt, daß die metallische Matrix des Werkstoffes extrem feinkörnig, absolut homogen und porenlös ist.

55 [0066] Wird der Sinterling anschließend unter Aufkohlung gehärtet und angelassen, so steigt die Härte auf 52 HRC bei einer gleichzeitigen Zunahme der Zug-

festigkeit auf > 1000 N/mm<sup>2</sup>.

[0067] Mit einem synthetischen gefällten Eisen-Oxid (handelsübliches Bayferrox ®) wurde erwartungsgemäß eine einschlußfreie metallische Matrix erhalten. Im Hinblick auf die ohnehin sehr hohen mechanischen Festigkeiten, die auf Basis des bergmännisch geförderten Oxids erhalten wurden, kann bei dem erfindungsgemäß Verfahren auf den Einsatz hochreiner Ausgangsstoffe jedoch aus Kostengründen im allgemeinen verzichtet werden.

[0068] Die Zähigkeit und Kerbschlagzähigkeit der nach Beispiel 5 gefertigten Werkstoffe ist hoch. Selbst wenn der beim PDI angewandten Preßdruck nur 2,6 t/cm<sup>2</sup> beträgt und als Sinterdichte demgemäß nur ca. 6,95 g/cm<sup>3</sup> erhalten werden, beträgt die Zugfestigkeit über 500 N/mm<sup>2</sup>. Im Unterschied zu konventionellen PM-Werkstoffen mit vergleichbarer Dichte überrascht bei diesen Teilen die deutlich höhere Zugfestigkeit und die wesentlich geringe Kerbschlagempfindlichkeit, die auf das extrem feinkörnige Gefüge zurückzuführen ist. Damit können über das erfindungsgemäß Verfahren auch bei vergleichsweise geringen Drücken Materialeigenschaften erzielt werden, die denen unter Anwendung vergleichbarer Preßdrücke hergestellten konventionellen PM-Teilen deutlich überlegen sind. Bei vorgegebener Pressenleistung sind damit nach dem erfindungsgemäß Verfahren deutlich größere Teile herstellbar, als dies bei der klassischen PM möglich ist.

[0069] Zum Schutz der Preßmatrize hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den hochporösen DI vor dem Verpressen zumindest teilweise mit einem handelsüblichen Öl zu tränken. Dieses niedrigviscose Öl tritt bei der anschließenden Verpressung aus der Matrize aus und führt zu einer homogeneren Dichteverteilung im Preßkörper. Da im Unterschied zur klassischen Preßsintertechnik an dem Preßvorgang des erfindungsgemäß Verfahrens keine Pulver, sondern ein tränkbarer poröser Formkörper beteiligt sind, kann durch diese einfache Maßnahme die Standzeit der Preßwerkzeuge erheblich erhöht werden ohne daß es beim nachfolgenden Füllvorgang der Form zur Bildung schmierender Pasten kommt.

[0070] Mit steigender Dichte des PDI (d.h. mit steigenden Preßdrücken) wird die Porosität des DI-Sinterlings durch Verdichtung in Z-Richtung zunehmend eliminiert. Die nach dem Pressen im Formkörper verbleibende Porosität verschwindet beim Sintern auf Enddichte und führt hier zu einem Sinterschrumpf der in erster Näherung in x-, y- und z-Richtung gleichmäßig auftritt. Unter Berücksichtigung technisch beherrschbarer Preßkräfte (ca. 6 t/cm<sup>2</sup>) wird eine Vorverdichtung auf ca. 6,4 g/cm<sup>3</sup> erzielt, so daß der verbleibende Sinterschrumpf in x und y Richtung bei ca. 5,5 % (SF=1,055) liegt. Dieser Wert liegt deutlich unter dem SF-Wert der bei gleicher Werkstoffklasse im MIM-Verfahrens zu berücksichtigen ist (ca. SF(MIM)=1,175) Innerhalb vorgegebener Fertigungstoleranzen sind daher nach dem erfindungsgemäß Verfahren deutlich größere Bauteile

geometrien technisch beherrschbar. Die Genauigkeit des Verfahrens ist abhängig von der Geometrie des Bauteiles und dessen Vorverdichtung vor dem Sintern. Bei einer Verpressung auf ca. 6,4 g/cm<sup>3</sup> werden Toleranzen von unter 0,3 % bezogen auf die Zielmaße prozeßsicher beherrschbar. Auf zusätzliche Kalibrierschritte kann daher im allgemeinen verzichtet werden.

#### Beispiel 6:

[0071] In der klassischen Preßsintertechnik ist die Verdichtung eines "einhöhigen" Formkörpers, d.h. einer Geometrie die in Z-Richtung nur eine Höhe aufweist (z.B. die Tablette des Beispiels 5) einfach. Soll dagegen ein Teil mit verschiedenen Höhen gefertigt werden, so erfordert theoretisch jede Höhe einen eigenen Stempelvortrieb um ohne Dichtegradienten im betrachteten X, Y Bereich eine individuelle Verdichtung in Z zu ermöglichen. Dieses Problem führt in der klassischen PM bei mehrhöhigen Teilen zu der Notwendigkeit einer Vielzahl einzeln anzusteuernder Stempel. Die zugrundeliegenden Pressen und Werkzeuge sind demgemäß sehr aufwendig und entsprechend teuer. Besonders kritisch wird es, wenn statt zwei oder dreihöhigen Formteilen Geometrien mit einer kontinuierlichen Änderung der Höhe (z.B. einer schrägen Kante) oder Hinterschnitten in Preßrichtung zu fertigen sind. So sind in der klassischen PM solche Geometrien bisher nur mit extrem aufwendigen Werkzeugen oder über die mechanische Nacharbeit entsprechender Rohlinge zu fertigen.

[0072] Theoretisch wäre diese Problematik auch bei der Verdichtung des DI aus Beispiel 5 zu erwarten. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß dessen hochporöse Matrix beim Pressen duktile Eigenschaften aufweist und die Fähigkeit besitzt zum Ausgleich von Dichteunterschieden in gewissen Grenzen in x und y Richtung Material quer zur Preßrichtung zu verschieben. Unter Ausnutzung dieses duktilen Verhaltens wurde mit einer einfachen 2-teiligen Preßform aus Ober- und Unterstempel bei einem Preßdruck von 6 to/cm<sup>2</sup> ein schrägverzahntes Kegelzahnrad mit Modul 0,76 und einem Durchmesser von D=53 mm gefertigt. Trotz unterschiedlicher Höhen (2 mm an der Außenkante, 6 mm im Zentrum) wurde über den gesamten Querschnitt des gesinterten Zahnrades (1320°C ; 1h ; Vakuum) eine Dichte von 7,48 g/cm<sup>3</sup> erhalten. Die Oberflächenhärte betrug einheitlich 209 bis 212 HB187/2,5. Die Streuung des Durchmessers im gesinterten Zahnrade war mit +/- 0,06 mm sehr gering.

#### Beispiel 7

[0073] Dieses Fließverhalten in Kombination mit der Tatsache, daß im Unterschied zur klassischen Preßsintertechnik bei dem vorliegenden Verfahren kein Pulverhaufen, sondern ein homogener, geometrisch eng definierter Formkörper in die Preßform eingelegt wird, erlaubt es, innerhalb gewisser Grenzen die Formtrenn-

ebene des Preßwerkzeuges gegenüber der Außenkante des Bauteils zurückzusetzen. Betrachtet man ein umlaufend verzahntes Zahnrad, so verläuft in der klassischen Preßsintertechnik die Formtrennung zwangsläufig an der Außenkante des Bauteils, mit der Folge, daß dieses Zahnrad als PM-Teil oftmals eine unzulässige scharfe Gratbildung an der Laufflanke aufweist, die zudem unzulässig hohe Punktkräfte ins Bauteil einleitet. Bei dem vorliegenden Verfahren kann dies in einfacher Weise dadurch vermieden werden, daß die Trennung der Preßstempel nicht auf der Zahnkante verläuft, sondern einige 1/10 mm in das Bauteil eingezogen wird. Die Zahnkante selber kann nun verrundet ausgebildet werden. Trotz des dadurch in Preßrichtung entstehen Hinterschnittes verdichtet sich infolge duktilen Querflusses auch die im Hinterschnitt liegende Teilkontur und es ergeben sich bei richtiger Auslegung keine nennenswerten Dichte- und Festigkeitsunterschiede im gesinterten Bauteil. Die Entformung des Preßlings erfolgt über eine zweite beim Preßvorgang geschlossene Trennebene in der Preßmatrize.

#### Beispiel 8

[0074] Das in Beispiel 7 angesprochene duktile Fließverhaltens ermöglicht es, innerhalb gewisser Grenzen, in der Preßmatrize auch solche Formkonturen mit Material zu füllen, deren betrachtete Teilkontur in dem in die Form eingelegten porösen Formkörper nicht vorgebildet sind. D.h. der poröse Formkörper muß nicht zwangsläufig die in Preßrichtung expandierte Form des verpreßten Körpers darstellen.

[0075] Damit ergeben sich gegenüber der klassischen Preßsintertechnik deutlich erweiterte Formgebungsmöglichkeiten. So lassen sich unter Ausnutzung dieses Fließverhaltens in einfachster Weise formschlüssiger Verbindungen zwischen zwei Werkstücken herstellen.

[0076] Dazu wird ein in Analogie zu Beispiel 5 hergestellter PDI (Einlegeteil A, Preßdichte 6,4 g/cm<sup>3</sup>) gefertigt und als Einlegeteil in eine Preßmatrize eingesetzt. Auf diesen PDI wird anschließend ein nach Beispiel 3 gefertigter poröser DI aufgesetzt und unter Ausnutzung des duktilen Fließverhaltens quer zur Preßrichtung formschlüssig mit Einlegeteil A verpreßt. Die beiden preßtechnisch verbundenen Teile werden nun gemeinsam gesintert. Da beide Teilgeometrien (eine gleiche Vorverdichtung vorausgesetzt) beim Sintern identisch schrumpfen ist der Teileverbund starr, wobei die ursprüngliche Trennstelle aufgrund der hohen Vorverdichtung und der hohen Sinteraktivität der feinstteiligen Pulver beim Sintern ausheilt. Dies erweitert die Palette der technischen Möglichkeiten deutlich, da in der klassischen Preßsintertechnik die bei größeren Bauteilen zwangsläufig benötigten hohen Preßkräfte, die zugängliche Teilegröße auf ca. 100 cm<sup>2</sup> (projizierte Preßfläche) beschränken. Eine sequentielle Verpressung ist in der klassischen PM nicht möglich, da miteinander verpreßte

Flächen keinen nennenswerten Sinterverbund eingehen und eine homogene Füllung des Preßwerkzeuges mit Pulverpartikeln um eingelegte Konturen herum im allgemeinen nicht möglich ist

5 [0077] Dabei ist es vorteilhaft Teile mit einer hohen Raumerfüllung oder Teile mit Durchbrüchen in zueinander senkrecht stehenden Ebenen so aufzubauen zu können, daß die zu verpressenden Einzelgeometrien jeweils preßtechnisch optimal aufgebaut sind. Das Konzept eröffnet darüber hinaus einen unkomplizierten Zugang zu Verbundteilen aus unterschiedlichen Werkstoffen, sofern für beide Werkstoffe ein in den Sinterparametern überlappendes Regime gefunden werden kann.

#### Beispiel 9

[0078] Wie in Beispiel 8 dargestellt, sind PDI und poröser Formkörper DI nicht zwangsläufig geometrisch ähnliche, lediglich in z-Achse gestauchte Körper. Da die 20 duktilen Fließeigenschaften des DI ein Verschieben von Material quer zur Preßrichtung erlauben, ist es möglich, geometrisch komplexe Formen mit fließenden Übergängen (Multihöhen-Teile) in einfach aufgebauten Preßformen dadurch zu fertigen, daß ein in der Grundgeometrie identischer poröser Formkörper im hinteren Schaft stempelförmig um das bei der Verpressung benötigte Zusatzvolumen verlängert wird. Dabei ist das Zusatzvolumen so auszulegen, daß es das zur Verdichtung benötigte Material der Zielgeometrie speichert. Eine ungestörte Verdichtung angenommen (d.h. hier z.B. 6,4 g/cm<sup>3</sup> bei 6 to/cm<sup>2</sup>) wäre dies im Fall des in Beispiel 3 beschriebenen DI (2,54 g/cm<sup>3</sup>) theoretisch das ca. 2,52-fache des zu verdichtenden Zielvolumens.

[0079] Dieses Vorgehen führt insbesondere dann zu relativ einfach aufgebauten Preßformen, wenn in einem betrachteten Bauteil neben geometrisch einfach zu verdichtenden (z.B. einhöhen) Untergeometrien zusätzlich filigrane Multihöhen-Konturen vorliegen.

[0080] Die Anwendung dieses Prinzips ermöglicht eine hohe Flexibilität zur Fertigung geometrisch ähnlicher Teile, da in einfacher Weise ein zunächst noch geometrisch undifferenziertes Massenteil (z.B. ein nach Beispiel 3 gefertigter Schlüsselrohling) im einem nachfolgenden Preßschritt mittels eines codiert einstellbaren 45 Preßwerkzeug in eine teilspezifische Endkontur überführt werden kann.

[0081] Obwohl bei komplexeren geometrischen Strukturen die durch Querverdichtung erzielte Dichte im PDI naturgemäß nicht die Homogenität erreicht, die bei 50 Verdichtung einer geometrisch einfachen Tablette erzielt, werden kann, werden aufgrund der ausgezeichneten Werkstoffeigenschaften auch in solchen Bereich die beim Pressen nicht vollständig verdichtet werden nach dem Sintern sehr gute Zugfestigkeiten und Kerbschlagwerte beobachtet. So genügt in einem kritisch zu verdichtenden Teilbereich bereits die vergleichsweise geringe Vorverdichtung auf ca. 5 g/cm<sup>3</sup> um bei dem in vorliegendem Beispielen angesetzten Werkstoff FeNi8

auch in diesem Teilbereich nach dem Sintern eine Dichte von 6,9 g zu erzielen. Dies führt nach dem Sintern zu einer Zugfestigkeiten von ca. 500 N/mm<sup>2</sup>.

[0082] Insgesamt bietet das Verfahren bei vergleichbaren Werkstoffeigenschaften gegenüber dem konventionellen Metallpulverspritzguß einen deutlichen Wettbewerbsvorteil. Die geringen Rohstoffkosten und der deutlich geringere Sinterschrumpf erlauben dabei die Fertigung weit auskragender Geometrien die beim Sintern klassischer MIM-Teile nicht beherrschbar sind. So ist es möglich über eine Unterfütterung mit Stützgeometrien, diese auskragende Teilstrukturen beim Sintern zu stabilisieren und diese Stützgerüste nachträglich mechanisch zu entfernen. Dieses Konzept ist beim klassischen MIM-Verfahren aufgrund der prohibitiv hohen Rohstoffkosten im allgemeinen unwirtschaftlich.

[0083] Wie in den Beispielen 5 ff ausgeführt, müssen die porösen Formkörper zum Verpressen in eine Form eingelegt werden. Um die Kosten dieses zusätzlichen Schrittes zu minimieren sind Zykluszeiten von wenigen Sekunden erforderlich. Der Preßvorgang selber liegt dabei im allgemeinen im Bereich unter 1 sec und erfordert keine Haltezeit. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt daher in der Zuführung der Teile zur Preßform, die zur Minimierung der Kosten automatisiert erfolgen sollte. Aufgrund der hohen Stabilität der porösen Formkörper ist dies problemlos möglich, sofern diese innerhalb relativ enger Toleranzen gefertigt und damit ohne Toleranzprobleme in die vorgegebene Preßkavität eingelegt werden können.

[0084] Bei einfachen Bauteilgeometrien ist dies problemlos möglich, da beim Einlegen eines untermaßigen Formkörpers zwar ein Spalt zwischen Preßform und Formkörper verbleibt, sich dieser jedoch beim Pressen durch Querverschiebung des Materials füllt. Ebenso ist ein gewisses Übermaß erlaubt, wenn die Preßform eine Einführungsschräge aufweist und so ein stumpfes Abscheren von Material an der Formkante vermieden wird.

[0085] Kritischer wird es jedoch, wenn beim Einlegen der Formkörper Stichmaße einzuhalten sind, da das hochporöse Material zwar problemlos Druckkräfte aber mit ca. 10 bis 20 N/mm<sup>2</sup> nur in sehr geringem Maße Zugkräfte aufnehmen kann. Soll beispielsweise ein Formkörper in der Geometrie einer "8" verpreßt werden, so muß dieser beim Einlegen in die Preßform auf zwei stehende Zapfen aufgesetzt werden. Ist die Abweichung vom Sollmaß dabei so, daß auf das Teil beim Auffädeln eine Zugspannung ausgeübt wird (im betrachteten Fall wäre die poröse "8" also zu klein ausgefallen), reißt das Teil, wobei sich die gebildeten Bruchpforten voneinander entfernen. Ist im Umfeld dieser Bruchpforten teilespezifisch genügend Material vorhanden, so heilen diese Bruchpforten beim Verpressen aus, da aufgrund des duktilen Fließverhaltens aus den übrigen Partien des Teiles Material nachfließt. Aufgrund der hohen Sinteraktivität ist nach dem Sintern das Material homogen und besitzt auch an der ausgeheilten Bruchpforte die gleiche hohe Zugfestigkeit wie die übrige Matrix.

[0086] Ist der Materialquerschnitt am Knotenpunkt der "8" jedoch gering, so reicht das duktile Fließverhalten nicht aus um das zwischen den Bruchpforten fehlende Material durch die benachbarten geringen

5 Fließquerschnitte senkrecht zum eigentlichen Druckgradienten zu transportieren. In diesem Fall verbleibt auch nach dem Sintern eine Bauteilschädigung.

[0087] Aus den genannten Gründen ist bei den meisten Bauteilen in x/y die Einhaltung relativ enger Toleranzen des porösen Formkörpers notwendig. Als Größenordnung kann hier eine Abweichung von +/-1,5% angesetzt werden.

Da die Reduktion der oxidischen Bauteilmatrix eine Diffusion der reduzierenden Gase (z.B. H<sub>2</sub>) in die Bauteiltiefe erfordert, so führt dies beim Verwenden von reinem Wasserstoff dazu, daß filigrane Teilgeometrien bereits vollständig umgewandelt sind, während Teilgeometrien mit hohen Wandstärken in der Mitte noch nennenswerte Oxidanteile enthalten. Diese Diffusionsfront zwischen

15 Metallocid und durchreduzierter metallischen Matrix ist oftmals mit bloßem Auge klar zu erkennen. Wie in Beispiel 1 und 2 ausgeführt, besitzt das vollständig reduzierte Material auch unterhalb der üblichen Sintertemperaturen bereits eine gewisse Sinteraktivität. Dies führt

20 dazu, daß filigrane Teilgeometrien dazu neigen bereits erhebliche zu schrumpfen, während das Material in kompakteren Teilgeometrien noch keinen vollständigen Umsatz zeigt. Umfangreiche Versuche haben gezeigt, daß es bei kritischen Bauteilen d.h. solchen mit wechselnden Wandstärken und einzuhaltenden Stichmaßen unter Verwendung von reinem Wasserstoff schwierig ist, Prozeßparameter zu finden die eine befriedigende

25 Prozeßstatistik der Abmessungen d.h. einheitliche reproduzierbare SF-Werte über das ganze Bauteil zu garantieren. Das Problem verstärkt sich noch, wenn bei technisch relevanten Chargengröße zu den genannten Problemen noch Inhomogenitäten in der Gasführung technischer Apparate kommen, so daß sich auch über die betrachtete Gesamtcharge unterschiedliche SF-Werte ergeben.

[0088] Durch Zumischen von grobem verdüsten Pulver zur Feedstockmischung kann hier oftmals die Sinteraktivität so herabgesetzt werden, daß auch die erwähnten dünnwandigen Geometrien nicht unzulässig schrumpfen, jedoch geht dies im allgemeinen mit einer Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften und einer Erhöhung des Preßdruckes einher.

#### Beispiel 10

50 [0089] 29 Teile eines aus Feedstock des Beispiels I gefertigten Braunlings mit einem Grünlingsgewicht von 10,5 g einem Durchmesser DX=25,42; DY = 25,42 und der Höhe H=12,96 wurden in einem gasdichten Ofen mit

55 Gasumwälzung und Abgasfackel auf einem Lochblech liegend mit 20 °C / min auf 900°C erhitzt und anschließend von unten durchströmt bei dieser Temperatur mit 0,6 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> / h reduziert.

Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden hatte sich das Gewicht der Teile durch Reduktion des Oxides auf 7,1 g verringert. Die Teile hatten ein hell grau metallisches Aussehen und waren im Bereich der dünnwandigen Außenbögen (Wandstärke 1,1 \* 0,9 mm) um den Faktor 1,05 bis 1,09 ; im dickwandigen Zentrum dagegen nur um SF=0,98 bis 1,015 geschrumpft. Beim manuellen Einlegen dieser Teile in die Preßform rissen die dünnen Außenbögen. In den so gepreßten Bauteilen waren eindeutig Haarrisse zu sehen, die im Funktionstest der anschließend gesinterten Teile zum Bauteilversagen führten.

[0090] Bei identischer Anordnung wurden die 29 Teile in einem zweiten Versuch statt mit H2/N2 mit 0,6 Nm3/h eines Gasgemisches aus CO/H2/CH4 (30/65/5-Vol.-%) durchströmt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden hatte sich das Gewicht der Teile durch Reduktion des Oxides auf 7,2 bis 7,4 g verringert. Die Teile hatten ein dunkelgrau metallisches Aussehen und waren in X und Y einheitlich um den Faktor 0,985 bis 1,015 % geschrumpft. Auf der Oberfläche einiger Teile waren insbesondere im Bereich von Kanten und dünnwandigen Geometrien Kohlenstoffablagerungen zu sehen, die auf einen Boudard-Zerfall des CO an der frisch gebildeten Eisenoberfläche zurückzuführen sind. Gleichzeitig waren diese dünnwandigen Geometrien von 25,42 mm auf 26,4 mm aufgequollen.

#### Beispiel 11:

[0091] Der Versuch aus Beispiel 10 wurde zur Unterdrückung des Boudard-Zerfalls unter Zusatz von 5 Vol.-% NH3 wiederholt, wobei gleichzeitig dem System zur Erhöhung des O : C Anteiles Wasser zugegeben wurde. Die Teile zeigten keinerlei Kohlenstoffablagerungen bei einem SF-Wert von 0,975 bis 1,02

#### Beispiel 12:

[0092] 150 Teile des in Beispiel 7 beschriebenen Braunlings wurden in einem gasdichten Umluftofen unter Einspeisung von 20 l N2/min auf 900°C erhitzt. In diesen Ofen wurde anschließend 2 Stunden lang 500g/h einer ammoniakalischen Ethanol-Lösung zudosiert (870 g 96- Ethanol mit 130 g 25-%-iger wässriger NH3-Lösung). Die austretenden Gase wurden abgefackelt. Nach 2 Stunden wurde im N2-Strom abgekühlt. Die Teile waren metallisch grau und zeigten ein einheitliches Gewicht von 7,15 bis 7,35 g. Die Teile wiesen an der Oberfläche keinerlei sichtbare Kohlenstoffablagerungen auf. Der Schrumpf der Teile lag über das gesamte Teil einheitlichen bei SF=0,97 bis 1,02 bei einem Ausschuß von 2,7 % Die Maße der Teile entsprachen damit innerhalb einer Streubreite von +/- 0,4 -0,2 mm denen des ursprünglich eingesetzten Braunlings. Die Teile konnten der Preßform automatisiert zugeführt werden. Nach dem Sintern dieser Teile bei 1280°C im Vakuum wurde bei einigen Teilen ein unzulässig hoher C-Gehalt

festgestellt, der zu partiellen Anschmelzungen führte.

#### Beispiel 13:

5 [0093] 300 Teile des in Beispiel 7 beschriebenen Braunlings wurden in einem gasdichten Umluftofen unter Einspeisung von 20 l N2/min auf 900°C erhitzt. In diesen Ofen wurde anschließend 1 Stunden lang 1,1 Kg/h einer ammoniakalischen Ethanol-Lösung zudosiert (870 g 96-%iges Ethanol mit 130 g 25-%-iger wässriger NH3-Lösung). Die austretenden Gase wurden abgefackelt. Nach 1 Stunde wurde weitere 2 Stunden unter Wasserstoff (2 m<sup>3</sup>/h reduziert. Anschließend wurde im N2-Strom abgekühlt. Die Teile waren metallisch grau und zeigten ein einheitliches Gewicht von 7,12 g. Sie wiesen einen C-Gehalt von ca. 0,75 % auf und hatten über das gesamte Teil einen einheitlichen Schrumpf von 0,99 bis 1,01.

[0094] Die porösen Teile wurden mit einem kommerziell erhältlichen Mineralöl getränkt und anschließend in einer Preßform unter Anwendung eines Druckes von 28 to verpreßt. Die erhaltenen Preßlinge wiesen eine Makrodichte von 6,3 bis 6,4 g/cm<sup>3</sup> bei einer Mikrodichte von 7,55 g/cm<sup>3</sup> auf. Das Sintern dieser Teile erfolgte bei 25 1280°C unter Wasserstoff (7,5 °C/min ; 1 Stunde Haltezeit bei Maximaltemperatur). Die Teile hatten nach dem Sintern ein Gewicht von einheitlich 6,98 g, eine Makrodichte von 7,5 g/cm<sup>3</sup> und waren unter Schlag einwirkung duktil verformbar. Nach Härtung und Anlassen der Teile bei 940°C (HRC=52) wiesen sie unter definierten Testbedingungen eine Zugfestigkeit von 2,2 kN auf, die im betrachteten Bauteil rechnerisch einer Zugfestigkeit von ca. 1100 N/mm<sup>2</sup> entsprach. Die Streuung der Maße in Durchmesser und Höhe lag mit 24,2 +/- 0,08 innerhalb einer engen Toleranz.

#### Beispiel 14:

[0095] Die Teile wurden analog zu Beispiel 13 gefertigt, jedoch wurden die porösen Formkörper nach erfolgter Umwandlung mit einer konzentrierten ammoniakalischen Cu[(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> Lösung infiltriert und unter Wasserstoff bei 900°C im Bandofen (Verweilzeit insgesamt 1,5 h) auf Cu<sup>0</sup> reduziert. Die Teile zeigten eine Kupferfarbe auf metallisch grauer Matrix, die sich homogen ins Teil hinein fortsetzte. Diese Teile wurden wie in Beispiel 13 ausgeführt gepreßt, gesintert, gehärtet und angelassen. Im Vergleich lag die Zugfestigkeit ca. 10% höher als die der Vergleichsteile aus Beispiel 12 ohne Cu-Infiltration.

#### Patentansprüche

55 1. Verfahren zur Herstellung eines plastisch verformbaren Metallkörpers definierter Geometrie durch Vermischen von Metallverbindungspartikeln mit einem Binder und Verpressen zu Formteilen, wonach

man den Binder entfernt und die Metallverbindung durch Begasen mit einem reduktiven Gas bei höheren Temperaturen zum Metall reduziert, wobei man die Reduktion bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur der reduzierten Metallverbindung durchführt, wobei man eine Bindermischung aus einer entfernbaren, z. B. löslichen und einer stabilen, z. B. unlöslichen, Komponente verwendet, die entfernbarer Komponente, z. B. mit Hilfe eines Lösungsmittels, herauslöst, anschließend den Formkörper in oxidierender Atmosphäre mit einer Temperatur von zwischen 550° C und 950° C beaufschlagt und dadurch den stabilen Binderanteil in gasförmige Abbauprodukte überführt und aus der Matrix entfernt, diesen in kohlenstoffhaltiger Atmosphäre vorreduziert und anschließend mit wasserstoffhaltigem Gas nachreduziert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Formkörper mit einer niedermolekularen organischen Verbindung, z. B. einem niederen Alkohol, vorzugsweise in Gegenwart von Ammoniak bei Temperaturen oberhalb des Boudardzerfalls vorreduziert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man bei der Reduktion mit Wasserstoff diese am Ende der hierbei auftretenden Wasserbildung abbricht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die reduzierten Formkörper zu Endprodukten verpresst.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die verpressten Formkörper auf Sintertemperatur erwärmt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der durch Reduktion erzeugte poröse Formkörper nach erfolgter Reduktion der Metallverbindungen direkt gesintert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zu verpressende Körper nicht der um die Volumenkontraktion des Pressvorganges korrigierten Zielgeometrie des zu sinternden Presslings entspricht, indem die Volumenverdichtung durch duktile Fließen der porösen Matrix quer zur Pressrichtung erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 4 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Pressvorgang ein Schmiermittel z. B. Mineralöl oder Stearate zugesetzt wird bzw. der poröse Formkörper vor dem Verpressen zumindest teilweise mit einem solchen Schmiermittel getränkt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durch Reduktion der Metallkomponente erzeugte poröse Zwischenstufe oder deren zugehöriger Braunling mit dem Kation einer reduzierbaren Metallverbindung z. B. einer  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2-}$  Lösung infiltriert wird.

### Claims

10. 1. A process for producing a ductile metal body of defined geometry, by mixing metal compound containing particles with a binder, moulding this feedstock to shaped parts, removing the binder thereafter and reducing the metal compound containing body with a reducing gas to metal at higher temperatures which are below the sintering temperature of the reduced metal compound whereby a binder mixing is used containing a removable e. g. soluble compound together with a stable e. g. insoluble compound taking off the removable fraction of the binder by solvent extraction and treating the body thereby obtained in an oxidizing atmosphere at temperatures of for instance between 550 and 1050°C whereby the stable part of the binder mixture is decomposed to gaseous compounds and removed from the matrix with pre-reduction of the body under carbon containing atmosphere and subsequent final reduction by means of hydrogen containing gas.
20. 2. Process according to claim 1 **characterized by** pre-reduction of the shaped parts with a low molecular organic compound, e. g. a low chain alcohol, preferably in the presence of ammonia at temperatures above the decomposition point according to the Boudard-reaction.
30. 3. The process of claim 1 or 2 **characterized by** stopping the reduction at the end of formation of water hereby caused.
40. 4. The process of claim 1 to 3 **characterized by** the fact that the reduced body is compressed to final parts.
45. 5. The process of claim 4 **characterized by** the fact that the compressed body is heated up to sintering temperature.
50. 6. The process of claim 1 to 4 **characterized by** the fact that the porous body obtained from reduction is sintered directly to final parts.
55. 7. The process of claim 6 **characterized by** the fact that the porous body to be compressed does not represent the expanded version of the shape of the compressed part to be sintered, by making use of the ductile flow behaviour in the way that the mate-

rial of the porous matrix is partly forced to flow perpendicular to the press direction.

8. The process of claim 4 and 7 **characterized by** the fact that a lubricant such as mineral oil or a stearate is added during the compression of the porous body or that the porous body is at least partly infiltrated by such a lubricant before pressing.
9. The process of claim 1 to 8 **characterized by** the fact that the porous body received after reduction of the metal compound or the brown part itself is infiltrated with a reducible cation such as  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -solution.

#### Revendications

1. Procédé de fabrication d'un corps métallique plastiquement déformable de géométrie définie par mélange de particules de composé métallique avec un liant et compression de manière à obtenir des pièces moulées, suite à quoi on extrait le liant et on réduit le composé métallique en métal par gazage avec un gaz réducteur à des températures plus élevées, procédé dans lequel on réalise la réduction à des températures inférieures à la température pour le frittage du composé métallique réduit, on utilise un mélange de liant constitué d'un composant extractible, p.ex. soluble, et d'un composant stable, p.ex. insoluble, on sépare le composant extractible, p.ex. à l'aide d'un solvant, puis on soumet le corps moulé, sous atmosphère oxydante, à une température comprise entre 550°C et 950°C de manière à transformer la part de liant stable en produits de dégradation gazeux et à l'éliminer de la matrice, on procède à une préréduction de celui-ci en atmosphère carbonée puis à une postréduction avec un gaz hydrogéné.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on réalise la préréduction du corps moulé avec un composé organique de faible poids moléculaire, par exemple un alcool de faible poids, de préférence en présence d'ammoniac à des températures au-dessus de la décomposition de Bouard.**
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que lors de la réduction à l'hydrogène, on stoppe celle-ci à la fin de la formation d'eau se produisant durant cette réduction.**
4. Procédé selon l'une des revendications 1 - 3, **caractérisé en ce qu'on comprime les corps moulés réduits de manière à obtenir des produits finis.**
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en**

**ce qu'on porte les corps moulés comprimés à la température pour le frittage.**

6. Procédé selon l'une des revendications 1 - 5, **caractérisé en ce que le corps moulé poreux obtenu par réduction est fritté directement une fois les composés métalliques réduits.**
7. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que le corps à comprimer ne correspond pas à la géométrie visée de la pièce moulée à friter, corrigée de la contraction de volume du cycle de compression, de la pièce moulée, la densification de volume se faisant par fluage ductile de la matrice poreuse transversalement au sens de compression.**
8. Procédé selon les revendications 4 et 7, **caractérisé en ce qu'on ajoute un lubrifiant durant le cycle de compression, p.ex. de l'huile minérale ou des stéarates, ou on imprègne le corps moulé poreux au moins en partie d'un tel lubrifiant avant la compression.**
9. Procédé selon l'une des revendications 1 - 8, **caractérisé en ce que l'état intermédiaire obtenu par réduction du composant métallique ou l'ébauche correspondante de celui-ci se voit infiltrer le cation d'un composé métallique réductible, p. ex. d'une solution  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .**